

Derwent WPI Abstract of JP 4-340902

The coating compsn. comprises component (A):20-60 wt. % of fine silica particles of dia. 1-100 micron, (B):30-70 wt. % of a silane cpd. having one or more polymerisable functional gp. and (C):2-30 wt.% of epoxy acrylate or methacrylate having intramolecular glycidyl gp. and acryloyl or methacryloyl gp.

ADVANTAGE - The coating provides good dyeing property and strong adhesion to inorganic antireflection film.

In an example, trimethylolpropane triglycidyl ether 580g, acrylic acid 112g, dimethylaminoethyl methacrylate 3g, hydroquinone methyl ether 0.4g, ethylene glycol monobutyl ether 173g were refluxed at 70 deg. C for two hrs., then at 80 deg. C for two hrs., and finally at 90 deg. C for six hours to obtain a component (C). Coating compsn. was prepd. from the prod., colloidal silica and gamma-glycidoxypropyl trimethoxy silane, through reaction in the presence of HCl and magnesium perchlorate

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-340902

(43) 公開日 平成4年(1992)11月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/10	Z	7820-2K		
	A	7820-2K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-113334	(71) 出願人	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月17日	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
		(72) 発明者	竹下 克義 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(72) 発明者	中島 幹人 長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコーエプソン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 透明なプラスチック材料等の基材表面に塗布して、硬化させて、優れた透明性、染色性および無機物質からなる反射防止コート薄膜との密着性付与する。

【構成】 少なくとも下記の成分 (A)、(B) および (C) を主成分とすることを特徴とするコーティング用組成物を目的物の表面に塗布する。

(A) . 粒径1~100ミリミクロンのシリカ微粒子、20~60重量%

(B) . 少なくとも一個以上の重合可能な反応基を有するシラン化合物、30~70重量%

(C) . 一分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを同時に有するエポキシ(メタ)アクリレート、2~30重量%

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも下記の成分(A)、(B)および(C)を主成分とすることを特徴とするコーティング用組成物。

(A)、粒径1~100ミリミクロンのシリカ微粒子、20~60重量%

(B)、少なくとも一個以上の重合可能な反応基を有するシラン化合物、30~70重量%

(C)、一分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを同時に有するエポキシ(メタ)アクリレート、2~30重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、透明なプラスチック材料等の基材表面に塗布し、硬化させることにより、優れた透明性、染色性および無機物質からなる反射防止コート薄膜(以後無機蒸着膜と呼ぶ)との密着性を付与することを特徴とするコーティング用組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在使用されているプラスチック材料の中で、アクリル系、メタクリル系、ビニル系、ポリカーボネート系およびアリル系の透明なプラスチック材料は、ガラスに比べ、耐衝撃性、軽量性、加工性、被着色性等の性質が優れている為、レンズ、透過ガラス等、光学用材料として無機ガラスに替って多量に使用されている。しかし、これらは無機ガラスに比べ、耐擦傷性、耐薬品性が劣るという欠点を有する。比較的、耐擦傷性に優れている樹脂として、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂(以後CR-39と呼ぶ)があるが、このものも実用上充分とはいえない。プラスチック材料のこれらの欠点を改良する手段として、例えば、特公昭57-2735号広報には、コロイダルシリカとエポキシ基含有アルコキシシランからなる熱硬化塗料が、また、特公昭57-43168、同56-34033、同55-29102、特開昭57-67666号等には、エポキシ基含有アルコキシシランとテトラアルコキシシランを主成分とする熱硬化塗料が、また、特公昭57-15608、同57-43578、同57-20968、特開昭57-128755号には、光重合塗料がそれぞれ開示されており、それぞれ、耐薬品性、耐擦傷性の向上がはかられている。

【0003】 一方、これら熱硬化性塗料と光硬化性塗料の相方の性能を有するものとして、特公表昭57-500984号広報に、熱エネルギーの消費が少なく、プラスチック基材への密着が優れることが提案されている。

【0004】 また、特開昭59-204669、同60-137939号等には、疎水性コロイダルシリカを用いて多官能アクリレートとの親和性を高める方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前述の熱硬化性塗料は、CR-39との密着性は充分であるが、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の特定のプラスチックに対して密着性が不充分である。しかも、染色性と無機蒸着膜との密着性の双方を充分に満足させるものは得られていない。

【0006】 また、光硬化性塗料は、染色性および無機蒸着膜との密着性に乏しく、前述の特公表昭57-500984、特開昭60-137939号による方法では塗膜の硬度、耐久性は向上するものの、本発明が目的とする、染色性および無機蒸着膜との密着性の向上は得られない。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これらの問題点を解決するため鋭意検討を行ったところ、シリカ微粒子、重合可能な反応基を有するシラン化合物、グリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを同時に有するエポキシ(メタ)アクリレート〔(メタ)アクリレートとは、メタクリレートとアクリレートとを表す。〕を主成分とする組成物を熱硬化もしくは、光硬化と熱硬化を併用して得られるコーティング被膜において、透明性に優れ、且つ染色性、無機蒸着膜との密着性ともに優れる性能が得られることを見出した。

【0008】 すなわち本発明は、少なくとも下記の成分(A)、(B)および(C)を主成分とすることを特徴とするコーティング用組成物に関するものである。

【0009】 (A)、粒径1~100ミリミクロンのシリカ微粒子、20~60重量%

(B)、少なくとも一個以上の重合可能な反応基を有するシラン化合物、30~70重量%

(C)、一分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを同時に有するエポキシ(メタ)アクリレート、2~30重量%

本発明で使用する(A)成分の粒径1~100ミリミクロンのシリカ微粒子の効果的な例としては、シリカゾルおよびシリカ微粒子がある。シリカゾルとは分散媒たとえば水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒に、高分子量無水ケイ酸をコロイド状に分散させたものである。また粉末状シリカ微粒子は、コロイド状シリカの表面を疎水化処理された粉末であり、いずれも市販されているものである。この発明の目的のためには平均粒子径1~100ミリミクロンのものが使用されるが、好ましくは5~30ミリミクロンの径のものが使用される。粒子径が1ミリミクロン以下であると微粒子状シリカが安定に存在せず、一定した品質が得られない。また100ミリミクロン以上であるとコーティング被膜が白濁するという問題が生じる。

【0010】 また、使用量は全組成物の20~60重量%であることが必要である。すなわち、20重量%未満

では、無機蒸着膜との密着性が不充分となるか、もしくは、塗膜の耐擦傷性が不充分となる。また60重量%を超えると、塗膜にクラックが生じる。また、染色性も不充分となる。

【0011】 続いて、(B)成分は、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基等の重合可能な反応基を有するシラン化合物であり、その具体的なものとして、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、アリルトリアルコキシシラン、アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルジアルコキシメチルシラン、γ-グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、γ-アミノプロピルトリアルコキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジアルコキシシラン等がある。

【0012】 この(B)成分は、2種以上混合して用いてもかまわない。また、加水分解を行ってから用いるか、もしくは硬化した後の被膜に酸処理を行なうか、どちらかの方法を取った方がより有効である。

【0013】 (B)成分の使用量は、全組成物の30~70重量%であることが必要である。すなわち、30重量%未満であると、無機蒸着膜との密着性が不充分となりやすい。また70重量%を超えると、硬化被膜にクラックを生じさせる原因となり好ましくない。

【0014】 続いて、(C)成分の一分子中にグリシジル基と(メタ)アクリロイル基を有するエポキシ(メタ)アクリレートとは、一分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とのグリシジル基開環反応により得られる。一分子中に2個以上のグリシジル基を有するエポキシ化合物の具体例としては、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールヒドロキシヒバリン酸エステルのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールジグリシ

ジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル、等の脂肪族エポキシ化合物、イソホロンジオールジグリシジルエーテル、ビス-2, 2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等の脂環族エポキシ化合物、レゾルシンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、オルトフタル酸ジグリシジルエステル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックポリグリシジルエーテル等の芳香族エポキシ化合物等が挙げられる。

【0015】 本発明では(C)成分であるエポキシ(メタ)アクリレートは、染色成分として用いるため、上記した中でも、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物が特に好ましい。これらエポキシ化合物と反応させるモノカルボン酸含有化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸の他に、グリシジル(メタ)アクリレートまたはヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと0-無水フタル酸のような酸無水物との反応によって得られるモノカルボン酸含有(メタ)アクリレート化合物がある。

【0016】 エポキシ化合物とモノカルボン酸含有(メタ)アクリレートとの反応は、上記を混合し、触媒として例えばジメチルアミノエチルメタクリレートなどの3級アミン化合物、又はベンジルトリメチルアンモニウムクロリドなどの4級アミン塩を加え、60℃~110℃に加熱することにより得られる。

【0017】 本発明ではコーティング被膜を強靱にするために、1分子中にグリシジル基と、(メタ)アクリロイル基を同時に有するエポキシ(メタ)アクリレートとするのがより好ましい。

【0018】 この化合物は、例えばグリセロールトリグリシジルエーテル1モルとアクリル酸1, 5モルとを反応させることにより得られる。

【0019】 (C)成分の使用量は、全組成物の2~30重量%であることが必要である。すなわち2重量%未満であると染色性が不充分となる。また、30重量%

越えると無機蒸着膜との密着性が不十分となりやすく、好ましくない。

【0020】このようにして得られるコーティング用組成物は、必要に応じ、溶剤に希釈して用いることができる。溶剤としては、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、芳香族類等の溶剤が用いられる。また、塗布面の欠陥を改良するためのシリコン系界面活性剤や非イオン系界面活性剤、チキソトロピー剤、スリップ剤としてシリコンオイルや紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することもある。

【0021】また、シラノールあるいは、エポキシ化合物の硬化触媒を添加することもある。

【0022】最も好ましい触媒としては、過塩素酸マグネシウムが挙げられるが、その他にも、アルミニウムアセチルアセテート等の金属アセチルアセテート、アミン、グリシン等のアミノ酸、ルイス酸、有機金属塩、過塩素酸アンモニウム等がある。添加量は、固形分濃度の0.01~5.0%の範囲が望ましい。

【0023】本発明における硬化被膜の膜厚としては、0.05~30 μ mであることが好ましい。すなわち、0.05 μ m未満では、基本となる性能が出ず、30 μ mを超えると、表面の平滑性が損なわれたり、光学的歪が発生するが好ましくない。

【0024】その塗布方法としては、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、スピンコート法、フローコート法等が挙げられる。

【0025】このようにして塗布されたコーティング用組成物は、基材に塗布後、熱硬化を行う。熱硬化せしめるためには、80℃~200℃の温風中にて縮合反応させる方法が好ましい。特に耐熱性の劣る基材の場合は、80℃~130℃の間がより望ましい。このようにして得られた硬化被膜を有するプラスチック基材に、以下に述べる反射防止膜を設けることが可能である。即ち、真空蒸着法、イオンスパッタリング法等に周知の方法によりSiO、SiO₂、Si₃N₄、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、MgF₂の無機誘導体よりなる単層あるいは多層の薄膜を積層することにより、大気との界面の反射を低く抑えることができる。蒸着用材料として、これら以外に、例えば、Sb₂O₃、Sb₂O₅、CaF₂、CeO₂、CeF₃、Na₃AlF₆、La₂O₃、LaF₃、PbF₃、NdF₃、Pr₆O₁₁、ThO₂、ThF₃、ZnS、Ti₂O₃、Ta₂O₅、Y₂O₃、MgO等の材料がある。

【0026】ここで使用する反射防止膜の膜厚は、 $\lambda_0/4$ ($\lambda_0=450\sim650$ nm)の単層構造、あるいは、 $\lambda_0/4-\lambda_0/2-\lambda_0/4$ または、 $\lambda_0/4-\lambda_0/4-\lambda_0/4$ の屈折率の異なる三層構造の多層膜あるいは、一部等価膜でおきかえた多層膜による反射防止膜からなるものが有用であり、その屈折率は、例えば、単層の場合には、空気、反射防止膜、基材（または、硬化

被膜層)の屈折率を各々、 n_0 、 n_1 、 n_2 とすると、 $n_1=(n_0 \cdot n_2)^{1/2}$ である時が最も反射の少ないものとなる。多層膜の場合、実施例に一部を示したように屈折率の異なるものを組み合わせることにより単層膜より優れた効果を発揮することができる。反射防止膜形成を真空蒸着で行なうときには、予めレンズを酸素やアルゴン等のガスプラズマで表面処理を行なうことにより密着性を向上させることができる場合もある。以下、実施例により更に詳細に説明する。

10 【0027】

【実施例】実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】(実施例1)

(1) エポキシアクリレート合成

温度計、凝縮器を取り付けた11のフラスコに、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業(株)製;商品名「デナコールEX-321」)580g、アクリル酸112g、ジメチルアミノエチルメタクリレート3g、ハイドロキノンメルエーテル0.4g、ブチルセロソルブ173gを入れ、撹拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシアクリレート(EA-1)を得た。得られたエポキシアクリレートは、APHA150、酸化0.05であった。

【0029】(2) 塗液の調整

メチルセロソルブ156.6g、メタノール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製、商品名「オスカ1132」固形分濃度30wt%)205.3g混合した後、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン67.3gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液18.5gを撹拌しながら滴下し、さらに4時間撹拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-1を51.0g添加した後過塩素酸マグネシウム1.5g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名「L-7001」)0.1gおよびヒンダードフェノール系酸化防止剤(日本チバガイギー(株)製、商品名「IRGANOX1010」)0.7gを添加し4時間撹拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0030】(3) 塗布および硬化

40 このようにして得られた塗液で、アルカリ処理を施したCR-39製眼鏡レンズに浸漬法にて塗布を行なった。引き上げ速度は、20cm/minとした。塗布後80℃で20分間風乾した後130℃で120分間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約2ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

【0031】(実施例2) 実施例1で得られたレンズに、それぞれ以下の方法で無機物質からなる反射防止コート薄膜の形成を行なった。

【0032】(1) 反射防止薄膜の形成

得られたレンズをプラズマ処理（アルゴンプラズマ400W×60秒）を行なった後、基板から大気にむかって順に SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の5層からなる反射防止多層膜を真空蒸着法（真空器械工業（株）製；BMC-1000）にて形成を行なった。膜厚は、最下層の SiO_2 の膜厚、次の ZrO_2 と SiO_2 の合計膜厚、次の ZrO_2 の膜厚、最上層の SiO_2 の膜厚すべてが $\lambda/4$ となる様に形成させた。なお、設計波長は520nmとした。

【0033】(2) 試験および評価結果

実施例1で得られたレンズ（以下ハードコートレンズと呼ぶ）および実施例2で得られたレンズ（以下ハードマルチコートレンズと呼ぶ）をそれぞれ次に述べる方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0034】(a) 耐摩耗性：0000スチールウールで1kgの荷重をかけ、10往復、表面を摩擦し、傷ついた程度を目視で次の段階に分けて評価した。

【0035】A：1cm×3cmの範囲に全く傷がつかない。

【0036】B：上記範囲内に1～10本の傷がつく。

【0037】C：上記範囲内に10～100本の傷がつく。

【0038】D：無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。

【0039】E：表面についた傷のため、平滑な表面が残っていない。

【0040】(b) 耐水・耐薬品性：水、アルコール、灯油中に48時間浸漬し、表面状態に変化のないものを良とした。

【0041】(c) 耐酸・耐洗剤性：0.1N塩酸及び1%ママレモン（ライオン油脂（株）製）水溶液に12時間浸漬し、表面状態に変化のないものを良とした。

【0042】(d) 密着性：基材とハードコート膜およびハードコート膜とマルチコート膜との密着性は、JIS D-0202に準じてクロスカットテープ試験によって行なった。即ち、ナイフを用い基材表面に1mm間隔に切れ目を入れ、1平方mmのマスを100個形成させる。次に、その上へセロファン粘着テープ（ニチバン（株）製 商品名「セロテープ」）を強く押し付けた後、表面から90度方向へ急に引っ張り剥離した後コート被膜の残っているマスをもって密着性指標とした。

【0043】(e) 耐候性：キセノンランプによるサンシャインウェザーメーターに400時間暴露した後の表面状態に変化のないものを良とした。

【0044】(f) 耐熱性（冷却サイクル性）：70℃の温風中に1時間保存した後表面状態を調べた。更に-5℃で15分、60℃で15分のサイクルを5回繰り返して、表面状態に変化のないものを良とした。

【0045】(g) 耐久性：耐久性は本質的に密着性の接続であると考え、(a) から (f) の試験を行なった

ものについて、上記のクロスカットテープ試験を行ないコート膜に剥離のないものを良とした。

【0046】(h) 染色性（ハードコートレンズのみ）：92℃の純水1リットルに、セイコーブラックスダイヤコート用染色剤アンバーDを2g分散させ染色液を調整した。この染色液に、5分間浸漬させ染色を行ない、染色ムラがなく、かつ全光線透過率が染色前と染色後の差が30%以上のものを良とした。

【0047】(実施例3)

10 (1) エポキシアクリレート合成

温度計、還流器を取り付けた1lのフラスコに、グリセロールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製；商品名「デナコールEX-313」）680g、アクリル酸144g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド3g、ハイドロキノメチルエーテル0.4g、ブチルセロソルブ181gを入れ攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で6時間反応させてエポキシアクリレート（EA-2）を得た。得られたエポキシアクリレートは、APHA150、酸化0.05であった。

20 【0048】(2) 塗液の調整

ブチルセロソルブ194、5g、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ（触媒化成工業（株）製、商品名「オスカル1432」固形分濃度30wt%）160.8gを混合した後、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン73.0gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液20.1gを攪拌しながら滴下を行ない4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-2を50.15g添加した後過塩素酸マグネシウム3.0g、シリコン系界面活性剤（日本ユニカー（株）製；商品名「FZ-2110」）0.1gおよびフェノール系酸化防止剤（川口化学工業（株）製；商品名「アンテージクリスタル」）0.7gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0049】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、アルカリ処理を施したCR-39製眼鏡レンズにスピナー法にて塗布を行なった。

【0050】コーティング条件は以下の通りである。

【0051】回転数 500rpmで10秒（この間に塗液を塗布）

回転数 2000rpmで1秒

回転数 500rpmで5秒

塗布後80℃で20分間風乾した後、130℃で120分間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約2.3ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

【0052】(4) 試験および評価結果

このようにして得られたレンズは実施例1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0053】(実施例4)

(1) 反射防止薄膜の形成

実施例3で得られたレンズを実施例2と同様の方法で、無機物からなる反射防止コート薄膜の形成を行った。

【0054】(2) 試験および評価結果

このようにして得られたレンズは実施例2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0055】(実施例5)

(1) エポキシメタクリレートの合成

温度計、還流器を取り付けた11のフラスコに、1、6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製；商品名「デナコールEX-212」）600g、メタクリル酸189g、ジメチルアミノエチルメタクリレート3g、ハイドロキノンメチルエーテル0.4g、ブチルセロソルブ338gを入れ攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシメタクリレート（EA-3）を得た。得られたエポキシメタクリレートは、APHA180、酸化0.05であった。

【0056】(2) 塗液の調整

イソプロピルセロソルブ130.0g、純水74.3gおよびメチルセロソルブ分散コロイダルシリカ（触媒化成工業（株）製；商品名「オスカ1832」固形分濃度30wt%）172.9gを混合した後、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン61.2gおよび γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン14.6gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液20.0gを攪拌しながら滴下した。さらに5時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-3を26.7g、過塩素酸マグネシウム0.5gおよびシリコン系界面活性剤（日本ユニカー（株）製；商品名「L-7604」）0.1gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0057】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、セイコーハイロードSMX用の生地レンズ（セイコーエプソン（株）製）にスピンナー法にて塗布を行なった。コーティング条件は、実施例3と同様の方法で行なった。

【0058】塗布後80℃で15分間風乾した後、110℃で4時間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは約2.1ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

【0059】(4) 反射防止薄膜の形成

このようにして得られたハードコートレンズを実施例2と同様の方法で無機物からなる反射防止コート薄膜の形成を行なった。

【0060】(5) 試験および評価結果

このようにして得られたレンズは実施例2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。なお、染色性はハードコートレンズの状態で評価を行なった。

【0061】(実施例6)

(1) エポキシメタクリレートの合成

温度計、還流器を取り付けた11のフラスコに、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製；商品名「デナコールEX-921」）615g、メタクリル酸129g、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド3g、ハイドロキノンメチルエーテル0.4g、ブチルセロソルブ319gを入れ攪拌を行ないながら、70℃で2時間、80℃で2時間、続いて90℃で6時間反応させてエポキシメタクリレート（EA-4）を得た。得られたエポキシメタクリレートは、APHA200、酸化0.05であった。

【0062】(2) 塗液の調整

ブチルセロソルブ126.4g、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ（触媒化成工業（株）製；商品名「オスカ1432」固形分濃度30wt%）209.5gを混合した後、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン46.5gおよび γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン69.8gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液26.4gを攪拌しながら滴下を行ない4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-4を20.2g添加した後過塩素酸マグネシウム3.0g、シリコン系界面活性剤（ビッグケミー（株）製；商品名「BYK-300」）0.1gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0063】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、インジェクション成形したアクリル板（三菱レイヨン（株）製；商品名「アクリベットVH」100mm×100mm×3mm）にスプレー法にて塗布を行なった。

【0064】スプレーは、イワタワイダー61（岩田塗装機（株）製；ノズル口径1mm）を用い、スプレー圧力3kg/平方cm、塗料吐出量100ml/minでおこなった。

【0065】塗布後50℃で10分間風乾した後80℃で4時間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みは4ミクロンであり、外観、染色性共に優れたものであった。

【0066】(4) 試験および評価結果

このようにして得られたアクリル板は実施例1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0067】(実施例7)

(1) 反射防止薄膜の形成

実施例6で得られたアクリル板を実施例2と同様の方法で、無機物からなる反射防止コート薄膜の形成を行なった。

【0068】(2) 試験および評価結果

このようにして得られたアクリル板は実施例2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0069】(比較例1) 実施例1において、EA-150を添加しないこと以外はすべて同様の方法でレンズに塗

布を行なった。

【0070】このようにして得られたレンズを同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0071】(比較例2) プチルセロソルブ111.7g、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製;商品名「オスカル1432」固形分濃度30wt%)323.8gを混合した後、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン25.5gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液7.0gを攪拌しながら滴下を行ない4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液に実施例3で用いたEA-2を31.0g添加した後過塩素酸マグネシウム0.8g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製;商品名「FZ-2110」)0.1gおよびフェノール系酸化防止剤(川口化学工業(株)製;商品名「アンテージクリスタル」)0.7gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0072】この塗液を用いること以外は、すべて実施例3と同様の方法でレンズに塗布を行なった。

【0073】このようにして得られたレンズを実施例1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0074】(比較例3) 比較例2で得られたレンズを実施例2と同様の方法で、無機物からなる反射防止コート薄膜の形成を行なった。

【0075】このようにして得られたレンズは実施例2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0076】(比較例4) 実施例3において、EA-2の代わりにグリセロールジグリシジルエーテルを添加すること以外はすべて同様の方法でレンズに塗布を行なった。

【0077】このようにして得られたレンズを実施例1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示し

た。

【0078】(比較例5) 比較例4で得られたレンズを実施例2と同様の方法で、反射防止膜の形成を行なった。

【0079】このようにして得られたレンズを実施例2と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0080】(比較例6) プチルセロソルブ180.1g、イソプロピルアルコール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業(株)製;商品名「オスカル1432」固形分濃度30wt%)129.0gを混合した後、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン29.1gおよび γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン46.5gを混合した。この混合液に0.05N塩酸水溶液17.3gを攪拌しながら滴下を行ない4時間攪拌後一昼夜熟成させた。この液にEA-4を96.1g添加した後過塩素酸マグネシウム2.0g、シリコン系界面活性剤(ビッグケミー(株)製;商品名「BYK-300」)0.1gを添加し4時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0081】この塗液を用いること以外は、すべて実施例6と同様の方法でアクリル板に塗布を行なった。

【0082】このようにして得られたアクリル板を実施例1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0083】(比較例7) 比較例6で得られたアクリル板を、実施例2と同様の方法で反射防止膜の形成を行なった。

【0084】このようにして得られたアクリル板を実施例1と同様の方法で試験を行ない、その結果を表1に示した。

【0085】

【表1】

NO.	外観	(a) 耐摩耗性	(b) 耐水 耐薬品性	(c) 耐酸 耐塩素性	(d) 密着性	(e) 耐油性	(f) 耐熱性	(g) 耐水性	(h) 染色性	全光線 透過率
実施例1	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
2	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	-	98%
3	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
4	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	-	98%
5	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	○	98%
6	◎	B	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
7	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	-	98%
比較例1	◎	A	○	○	100/100	○	○	○	x	92%
2	x	A	○	○	100/100	○	x	x	x	92%
3	x	A	x	○	0/100	x	x	x	-	98%
4	◎	B	○	○	100/100	○	○	○	x	92%
5	◎	B	○	○	50/100	x	x	x	-	98%
6	◎	C	○	○	100/100	○	○	○	○	92%
7	◎	D	○	○	0/100	x	x	x	-	98%

◎: 優れている ○: 良を示す x: 不良を示す

【0086】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により良好な染色性と無機物からなる反射防止膜との密着性とを同時に得ることができ、また表面の高硬度化が可能となり、かつ従来アクリル樹脂等の光学用プラスチック材料において、密着性が不十分なため実用化されなかった、無機物質による反射防止加工が可能となった効果は大きい。即ちプラスチックレンズ材料として、(メタ)アクリル樹脂をはじめとしてスチレン樹脂、カーボネート樹脂、アリル樹脂、アリルカーボネート樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、更に新たな

モノマーやコモノマーの重合体等各種機能をもった樹脂に応用し得られる。

【0087】優れた耐擦傷性と良好な染色性および良好な無機物からなる反射防止膜との耐久性を兼ね備えたプラスチック材料は、眼鏡レンズ、カメラレンズ、光ビーム集光レンズや光拡散用レンズとして民生用或いは産業用に広く応用することができる。更に本発明による効果は、ウォッチガラスやディスプレイ用カバーガラス等の透明ガラスやカバーガラス等の光学用途の透明プラスチック全般に応用利用が可能であり、得られる効果は多大である。

フロントページの続き

(72)発明者 最上 隆夫
長野県諏訪市大和3丁目3番5号セイコー
エプソン株式会社内

(72)発明者 福島 洋
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番6号
三菱レイヨン株式会社内

(72)発明者 元永 彰
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番6号
三菱レイヨン株式会社内

(72)発明者 須田 恵理子
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番6号
三菱レイヨン株式会社内